

Semiconductor wafer cleaning liquid

Patent Number: ☐ US5759971
Publication date: 1998-06-02
Inventor(s): MANAKO KAZUYOSHI (JP)
Applicant(s): SUMITOMO SITIX CORP (JP)
Requested Patent: ☐ JP8045886
Application Number: US19950509222 19950731
Priority Number(s): JP19940179239 19940729
IPC Classification: C11D7/08; C11D7/18; B08B3/08
EC Classification: C11D11/00B2D8, C11D7/08, H01L21/306N4
Equivalents: JP2760418B2

Abstract

A semiconductor wafer cleaning liquid includes an aqueous hydrogen fluoride (HF) solution having a HF concentration between 0.03% and 0.05% by weight, which is adjusted to 20 DEG C. or below and into which ozone is directly dissolved up to a saturation point. A method for cleaning semiconductor wafers includes the steps of charging an aqueous HF solution adjusted to 20 DEG C. or below and having an HF concentration between 0.03% and 0.05% by weight into a treatment bath; dissolving ozone into the aqueous solution up to a saturation point to prepare a cleaning liquid; dipping to etch semiconductor substrate into the cleaning liquid in the treatment bath; and rinsing the semiconductor substrate with pure or ozone-dissolved water in a bath separate from the treatment bath.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45886

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl.⁵

H01L 21/304

識別記号

341 L
M
T

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C11D 7/02

7/08

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-179239

(22)出願日

平成6年(1994)7月29日

(71)出願人 000205351

住友シチックス株式会社

兵庫県尼崎市東浜町1番地

(72)発明者 真名子 和義

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社九州事業所内

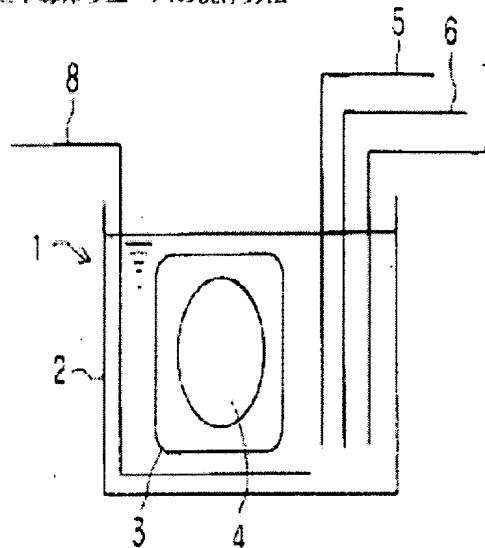
(74)代理人 弁理士 森 正澄

(54)【発明の名称】 半導体ウエーハの洗浄液及びこれを用いた半導体ウエーハの洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 重金属を除去する能力を十分発揮し得るHF濃度と、これに関連する洗浄液温度と接触角との関係を考慮し、金属成分除去及びパーティクル除去に使用されて好適な洗浄液と、この洗浄液を用いた半導体ウエーハの洗浄方法を提供すること。

【構成】 20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液にオゾン飽和溶解度まで直接溶解させた半導体基板の洗浄液である。更に、本発明は、処理槽内に、20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液を充填するとともに、該水溶液にオゾン飽和溶解度まで直接溶解させて洗浄液を形成した後、前記処理槽内に半導体基板を浸漬してエッチングを行い、しかる後、前記処理槽内に純水もしくはオゾン溶解水を供給してリンスを行う半導体ウエーハの洗浄方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液にオゾンを経過溶解度まで直接溶解させたことを特徴とする半導体基板の洗浄液。

【請求項 2】 処理槽内に、20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液を充填するとともに、該水溶液にオゾンを経過溶解度まで直接溶解させて洗浄液を形成した後、前記処理槽内に半導体基板を浸漬してエッチングを行い、しかる後、前記処理槽内に純水もしくはオゾン溶解水を供給してリンスを行うことを特徴とする半導体ウエーハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体基板の汚染物質除去に関するもので、特に金属成分除去及びパーティクル除去に使用される洗浄液と、この洗浄液を用いた半導体ウエーハの洗浄方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体ウエーハの汚染物質を除去する場合は、主として洗浄液を用いた所謂ウェット洗浄が行われているが、汚染物質の種類により除去効果が異なるため、現在では複数の洗浄種が組み合わされて用いられている。

【0003】 すなわち、パーティクル除去にはアルカリ性の薬品、主としてNH₄OHとH₂O₂とH₂Oを混合した薬液を用いるSC-1洗浄(以下、単にSC-1洗浄という。)が行われていて、半導体基板をエッチングすることにより、パーティクルを半導体基板表面から除去している。しかし、このSC-1洗浄は、薬液の純度に依存するものであって、金属除去に関しては一部の元素を除き効果が低く、そのため、別途酸洗浄が行われている。

【0004】 この酸洗浄は、主としてHClとH₂O₂とH₂Oを混合した薬液を用いるSC-2洗浄(以下、単にSC-2洗浄という。)として知られている。この洗浄法では金属はイオン化されて除去されるが、Al等酸化されやすい元素はSi上に形成される自然酸化膜中で安定な酸化物として存在するので、除去が困難である。

【0005】 また、自然酸化膜を除去するには、HF水溶液をH₂Oにて希釈した溶液を用いるDHF洗浄(以下、単にDHF洗浄という。)が用いられている。このDHF洗浄は、酸化膜中に存在する金属には除去効果はあるが、ウエーハに直接吸着したCu等には効果がなく、また処理後のウエーハ表面は撥水面であるため、パーティクル汚染がなされやすくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 これらを解決する洗浄法として、例えば、(1)特開平3-120719号公

報に記載されたDHF/H₂O₂法、(2)特開平4-103124号公報に記載されたDHF/オゾン法が提案されている。

【0007】 前記(1)の方法は、HFによるエッチングとH₂O₂による酸化の同時処理により、前述のAlやCuに対しても除去性があるという利点を有する。また、この洗浄法は、希薄酸洗浄と比べるとかなりのパーティクル付着防止効果はあるが、この防止効果はウエーハ表面がSC-1洗浄上がりと同じレベルの親水状態(接触角が5°未満)にあることが最も好ましく、そして、DHF/H₂O₂法でこれを満たすには、HF水溶液の濃度が400ppmで常温の場合、H₂O₂濃度を十数%以上に保つことが必要である。このため、多量のH₂O₂を用いることになって、コストがかかり、また、H₂O₂原液に含まれる金属不純物も無視できないといった問題がある。

【0008】 この点、前記(2)の方法は、多量のH₂O₂に代えてオゾンを用いるので、定性的には酸化レートをかなり高く設定でき、安定して半導体ウエーハ表面を酸化することができる。従って、基本的には前記(2)の方法が好ましい。ところが、実際の問題として、安定して半導体ウエーハ表面を酸化することができるための具体的な条件は区々としており、未だ適正なものとは提案されていない状況にある。

【0009】 そこで、本発明は、重金属を除去する能力を十分発揮し得るHF濃度と、これに関連する洗浄液濃度と接触角との関係を考慮し、金属成分除去及びパーティクル除去に使用されて好適な洗浄液と、この洗浄液を用いた半導体ウエーハの洗浄方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液にオゾンを経過溶解度まで直接溶解させた半導体基板の洗浄液である。

【0011】 更に、本発明は、処理槽内に、20℃以下の温度に調節した濃度0.03wt%以上0.05wt%未満の弗酸(HF)水溶液を充填するとともに、該水溶液にオゾンを経過溶解度まで直接溶解させて洗浄液を形成した後、前記処理槽内に半導体基板を浸漬してエッチングを行い、しかる後、前記処理槽内に純水もしくはオゾン溶解水を供給してリンスを行う半導体ウエーハの洗浄方法である。

【0012】

【作用】 図1は、HF濃度別の洗浄液濃度と接触角との関係を示すもので、重金属を除去する能力として必要なHF濃度0.03wt%の場合、洗浄温度25℃では洗浄後親水性(接触角5°未満)を保持しており、HF濃度0.05wt%の場合、洗浄温度20℃付近から接触角の上昇が始まる。また、HF濃度0.07wt%と濃く

なると、洗浄温度12℃でも接触角の上昇が確認される。

【0013】これらから、HF濃度0.07wt%で洗浄後の表面を親水性にするためには洗浄温度を10℃以下に下げることが解る。しかし、洗浄液を10℃以下に下げると、HFのSiO₂に対するエッチング能力が低下し、洗浄液の洗浄性が低下してしまう。

【0014】他方、オゾンガスの溶解効率から、洗浄液温を20℃以下にする必要があり、そして、液温20℃近辺でHF濃度0.05wt%の場合、接触角の上昇が始まるので、HF濃度は0.05wt%以下にする必要がある。前述のように重金属を除去する能力として必要なHF濃度は0.03wt%であるから、効率的に洗浄能力を発揮できるHF濃度は、0.03wt%以上0.05wt%未満となる。

【0015】また、オゾンガスの溶存濃度と酸化力は一般に比例するものであり、従って、酸化力を向上させるにはオゾンを飽和溶解度迄、直接溶解させる。ここで、「直接」とは、HF水溶液にオゾンを溶解させることを意味し、「間接」とすなわちオゾンを水に溶解させた後にこれにHFを加えることに対峙する。一方で、オゾンは酸性溶液に溶解しやすいので前述の「直接」が好ましく、他方で、前述の「間接」の場合は、溶解したオゾンが後に加えられるHF水溶液との混合の際に分解して消滅することがあるので好ましくない。

【0016】本発明は、HFのエッチング作用により半導体表面の自然酸化膜を除去し、膜上及び膜中の金属不純物やパーティクルを取り去ることができる。更に、HF水溶液に溶解させたオゾンガスの作用で新たに自然酸化膜を生成し、再度HFでエッチングすることによってシリコンペア面と自然酸化膜との界面近傍に吸着している金属やパーティクルも除去することができる。

【0017】尚、本発明のように、オゾンを酸化剤として用いた場合は、酸化レートをH₂O₂よりもかなり高く設定できるので、安定して表面が酸化され、洗浄後の表面に均一にSiの酸化膜が形成され、洗浄後の表面を安定して親水性状態（接触角が5°未満）に保つことができ、パーティクル再付着防止効果がより高くなる。また、保管時にウエーハ表面に有機膜が生成すれば、DHF/H₂O₂液ではH₂O₂の酸化力が足りないためエッチングレートが減少すなわち洗浄力が低下してしまうが、本発明の場合はオゾンの強力な酸化作用により有機膜が酸化分解するため影響は小さい。

【0018】

【実施例】図2は、本発明を実施した洗浄装置を示すもので、本実施例の洗浄装置1は、上部が開閉する処理槽2を備え、この処理槽2内の底部中央には、キャリア3を支持する受台（図示を省略）が設置され、キャリア3には被洗浄物である複数枚のウエーハ4が収容されている。前記処理槽2の上部には、純水を処理槽2内に供給する純水供給配管5と、弗酸を供給する弗酸供給配管6と、

リンス時に純水もしくはオゾン溶解水を連続的に供給するリンス用液体供給配管7が配設され、これらは図示を省略した開閉バルブを介して供給源に接続されている。更に、処理槽2には、オゾン供給装置（図示を省略）に接続されたオゾン供給配管8が配設されている。

【0019】前記洗浄装置において、エッチングする酸であるHF水溶液を濃度0.03wt%以上0.05wt%未満、液温15℃に制御し、この溶液にオゾンガスを飽和溶解度まで溶解させた処理液（以下、DHF/O₃液という。）を用いて評価を行った。

【0020】半導体基板表面の不純物を取り除くためには、自然酸化膜と、膜とペア面の界面近傍をエッチングすることが効果的であり、そのためにはトータルで15オングストローム以上のエッチング量が必要となるが、本発明の洗浄液のエッチング量を支配する因子としてHF濃度、溶存オゾン濃度、処理液温度、処理時間があり、安定した効果を得るにはこれらの制御が必要となる。HFのエッチング力としては濃度及び処理液温度で決まり、オゾンによる酸化は溶解濃度に頼ることとなる。この溶解濃度はヘンリーの法則に従うが、オゾンの場合は低pHの酸性溶液中において安定に溶解する。

【0021】図3は、各種の洗浄液を用いて行った金属除去能を示す図で、汚染したウエーハを用え、それをイニシャルとして各洗浄種と本発明であるDHF/O₃液での金属除去能を比較した。SC-1洗浄ではA1やFeの除去能が小さく、SC-2洗浄ではA1やCuの除去能が小さく、DHF水溶液ではCuの除去能が小さいが、本実施例の洗浄法では、A1やCuに対しても十分な除去効果を有することが確認された。

【0022】図4は、本実施例の洗浄液中のHF濃度の金属除去性への影響を示す。HF濃度0.03wt%以上の濃度において2桁以上の十分な金属除去効果が観られる。

【0023】パーティクル除去能については、DHF洗浄の場合、金属除去に効果のある濃度域で10分間ウエーハを処理すれば、ウエーハ表面は自然酸化膜が取り去られて撥水面になるので、パーティクルが非常に付着しやすくなる。このため、処理後の表面は親水状態であることが必要であるところ、本実施例では、オゾンガスをDHF水溶液に溶解させることにより、処理液に強い酸化効果具備させている。処理後のウエーハ表面を親水状態に保つためには、HF濃度0.05wt%の場合、溶存オゾン濃度は20ppm以上が必要である。これは、溶存オゾン濃度が20ppm未満であると、オゾンの酸化力にHFのエッチング力が勝り、処理後のウエーハ表面は撥水性を帯びるからである。

【0024】図5は、SC-1洗浄、SC-2洗浄、DHF/O₃液洗浄のパーティクル除去率を示す。SC-2洗浄の場合、除去効果は無く、本実施例の洗浄液では

SC-1洗浄の場合に近い除去能を持っている。

【0025】また、処理液中のHF濃度は低く、酸化剤であるオゾンはガスで供給するのでクリーンな処理液が得られる。処理液のエッチングレートはHFの濃度により変化させられるが、HFの濃度だけでなくオゾンガスによる酸化にも影響を受けるため、溶存オゾンの濃度制御が重要である。更に、HFによるエッチングもオゾンによる酸化も処理液温度の影響を受けるため、液温コントロールにより両作用のバランスを調整することが可能である。オゾンガスの溶解効率から、20℃以下に制御することが必要である。

【0026】尚、図6は本実施例の洗浄法におけるウエーハエッチングレートを示す。同図の白丸印HF濃度0.05wt%は、処理液中の溶存オゾン濃度を約半分にしたコントロールした溶液のエッチングレートである。

【0027】本実施例の洗浄法ではHF濃度や溶存オゾン濃度の制御でエッチング速度を制御できるが、エッチング速度を大きくしていけば溶液中の酸化力が不足してくるため、ウエーハ表面の濡れ性が悪くなり、パーティクル付着防止効果が低くなる。

【0028】更に、洗浄後、処理槽にオゾン水を供給する置換リンスを行えば、パーティクルの付着を防止することができる。この方法によると、槽内が徐々にオゾン水に置換されるため、除去した金属不純物がベア面に再吸着する前にオゾンによる酸化膜が生成し、処理終了後のpHは中性に近いためゼータ電位も低くなりパーティクルの付着も防止できて、更に安定して洗浄を行うことができる。

【0029】また、本実施例は、処理前の停滞でウエーハ表面に有機薄膜ができたような場合にも適用することができるものである。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、濃度0.03wt%以上の弗酸（HF）水溶液であるため、重金属を除去する能力として最低限度必要なHF濃度を備える一方、濃度0.05wt%を上限とする弗酸水溶液で且つ20℃以下の温度に調節したものであるから、親水性（接触角5°未満）を保持することができ、更に、オゾンを飽和溶解度まで溶解させ、しかもオゾンの

溶解を十分になしうるように直接溶解される半導体基板の洗浄液であるから、オゾンの強力な酸化作用を期待することができる。

【0031】従って、本発明の洗浄液及び洗浄方法によれば、HFのエッチング作用により半導体表面の自然酸化膜を除去し、膜上及び膜中の金属不純物やパーティクルを取り去ることができる。更に、HF水溶液に溶解させたオゾンガスの作用で新たに自然酸化膜を生成し、再度でHFエッチングすることによってシリコンベア面と自然酸化膜との界面に吸着している金属やパーティクルも除去することができる。

【0032】このように、本発明の洗浄法を用いれば、酸化とエッチングの両作用により自然酸化膜中及びベア基板との界面近傍の金属を除去することができ、SC-2洗浄やDHF洗浄では効果の無い元素もしくは低い元素でも十分な洗浄力を発揮するし、更に、酸洗浄でありながらパーティクル除去能を有し、SC-1洗浄に近い効果が得られる等の諸効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】HF濃度別の洗浄液温と接触角との関係を示す図である。

【図2】本発明を実施した洗浄装置を示す図である。

【図3】各種の洗浄液を用いて行った金属除去能を示す図である。

【図4】本実施例の洗浄液中のHF濃度の金属除去性への影響を示す図である。

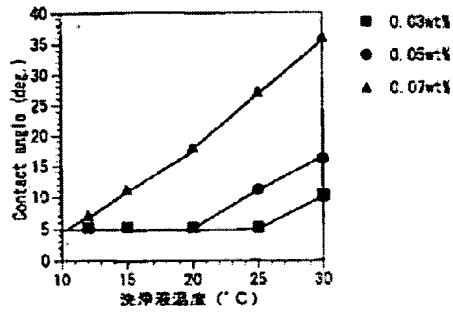
【図5】各種の洗浄液処理後のパーティクル数を示す図である。

【図6】本実施例の洗浄液によるウエーハエッチングレートを示す図である。

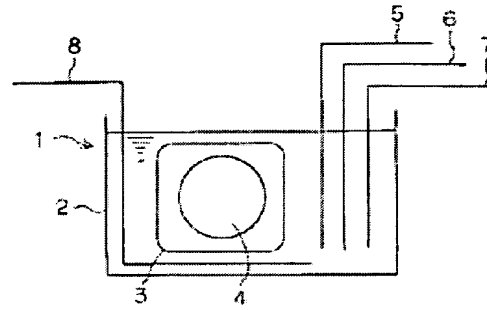
【符号の説明】

- 1 洗浄装置
- 2 処理槽
- 3 キャリアー
- 4 ウエーハ
- 5 純水供給配管
- 6 弗酸供給配管
- 7 リンス用液体供給配管
- 8 オゾン供給配管

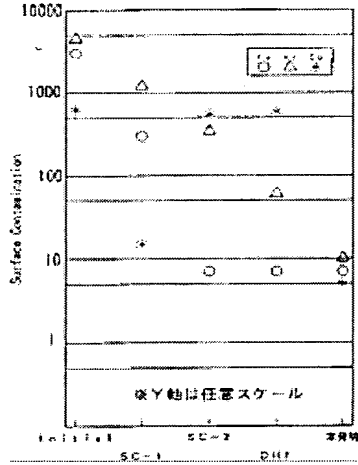
【図1】



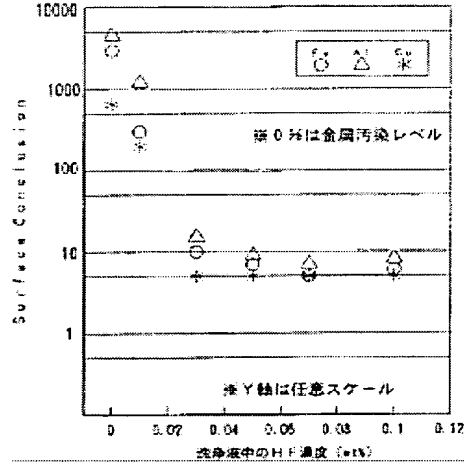
【図2】

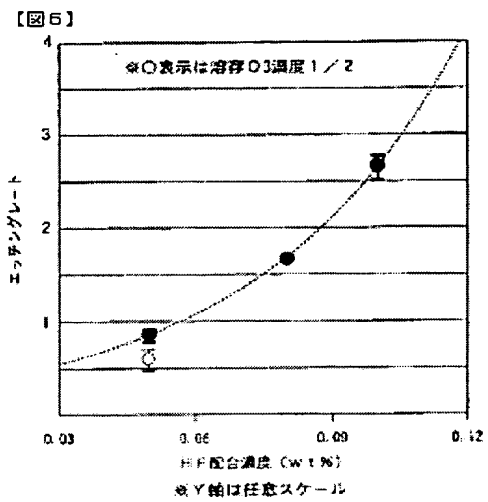
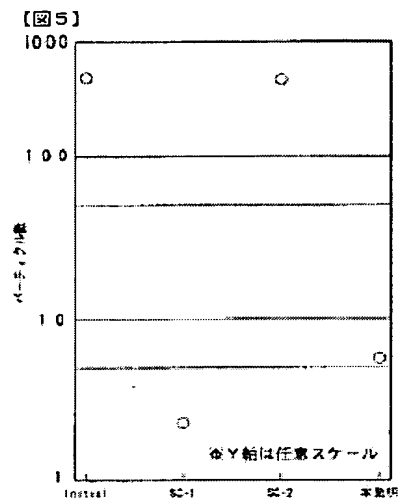


【図3】



【図4】





【手続補正書】

【提出日】平成7年10月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

